

STRALENCHEMIE VON ALKOHOLEN—IX*

DIE UV-PHOTOLYSE ($\lambda = 185$ nm) VON METHANOL IN FLÜSSIGER PHASE

C. VON SONNTAG

Institut für Strahlenchemie; Kernforschungszentrum Karlsruhe

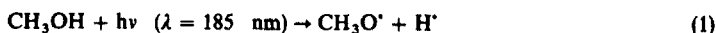
(Received in Germany 6 August 1969; Received in the UK for publication 18 August 1969)

Zusammenfassung—Bei der Photolyse ($\lambda = 185$ nm) von flüssigem Methanol entstehen Wasserstoff, Glykol, Formaldehyd und Methan sowie Spuren Äthan. Die Quantenausbeuten (bezogen auf $\phi(\text{H}_2) = 0.4$ des Äthanol-Aktinometers (5 mol/l in Wasser)) betragen 0.83, 0.78, 0.058, 0.05 bzw. 0.002. Die Isotopenverteilung des bei der Photolyse von CH_3OD entstehenden Wasserstoffs (85% HD) zeigt, dass in der flüssigen Phase, ähnlich wie in der Gasphase,² die Spaltung der O—H-Bindung (1) der wichtigste Zerfallsprozess ist.



In Mischungen mit Wasser, in denen das Wasser fast keinen Anteil der Strahlung absorbiert, werden die Quantenausbeuten der Produkte Wasserstoff, Glykol, Methan und Äthan stark erniedrigt, während die Formaldehydausbeute konstant bleibt. In 1 molarer Lösung beträgt $\phi(\text{H}_2) = 0.42$, $\phi(\text{Glykol}) = 0.32$, $\phi(\text{CH}_4) = 6 \cdot 10^{-4}$. Äthan ist nicht mehr nachweisbar.

Abstract—The UV photolysis ($\lambda = 185$ nm) of liquid methanol yields hydrogen, glycol, formaldehyde, methane and traces of ethane in quantum yields of 0.83, 0.78, 0.058, 0.05 and 0.002 resp. (related to $\phi(\text{H}_2) = 0.4$ of the ethanol-actinometer (5 mole/l in water)). The isotopic distribution of the hydrogen (85% HD) formed in the photolysis of CH_3OD shows, that as in the gasphase² the scission of the O—H-bond (1) is the major process.



In methanol-water mixtures (nearly all the light of the wavelength $\lambda = 185$ nm is absorbed by methanol) the quantum yields of hydrogen, glycol, methane and ethane are greatly reduced, while the formaldehyde yield remains unaffected. In 1 molar solution $\phi(\text{H}_2) = 0.42$, $\phi(\text{glycol}) = 0.32$ and $\phi(\text{CH}_4) = 6 \times 10^{-4}$ is obtained. Ethane cannot be detected.

EINLEITUNG

WÄHREND die UV-Photolyse ($\lambda = 185$ nm) von Methanol in der Gasphase gründlich untersucht wurde,¹⁻⁶ liegen nur zwei Arbeiten über die UV-Photolyse von flüssigem Methanol vor.⁷⁻⁸ Besser bearbeitet ist die Photolyse von Methanol in wässriger Lösung.⁹⁻¹² Für das Hauptprodukt Wasserstoff finden sich in der Literatur¹⁰⁻¹² drei gut übereinstimmende Quantenausbeutemessungen. In etwa 1 molarer Lösung, in der das Licht der Wellenlänge $\lambda = 185$ nm fast ausschliesslich vom Methanol absorbiert wird ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 0.032 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon_{\text{MeOH}} = 6.0 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,¹³ entsteht Wasserstoff mit einer Quantenausbeute* von 0.45 ± 0.05 .¹⁰⁻¹²

* Nr. VIII der Serie: F. Seidler und C. von Sonntag, Z. Naturforsch. **24b**, 780 (1969).

* Bezogen auf eine Wasserstoff-Quantenausbeute von 0.4 für das Äthanol-Aktinometer.^{15, 16, 11}

Dieser Wert stimmt nicht mit der von uns in reinem Methanol gefundenen Wasserstoff-Quantenausbeute von 0.83¹⁴ überein. Deshalb wurde der Einfluss des Wassers auf die photolytische Zersetzung des Methanols näher untersucht.

ERGEBNISSE

Die Hauptprodukte der UV-Photolyse ($\lambda = 185 \text{ nm}$) von Methanol in der flüssigen Phase (25°, O₂-frei) sind Wasserstoff und Äthylenglykol. In geringerer Ausbeute entstehen Formaldehyd und Methan sowie Spuren Äthan. Kohlenmonoxid konnte nicht nachgewiesen werden ($\phi(\text{CO}) < 0.001$). Aus Materialbilanzgründen ist als weiteres Produkt Wasser zu erwarten. Dieses lässt sich jedoch bei den geringen Umsätzen (0.004 bis 0.04%) nicht messen, doch sollte seine Ausbeute der des Methans plus der doppelten des Äthans entsprechen (s. Diskussion). Die Wasserstoff-, Glykol-, Formaldehyd- und Methanausbeute steigt linear mit der Dosis an. Dies zeigt, dass bei geringen Dosen noch keine Photolyse der Produkte stattfindet und folglich Quantenausbeuten berechnet werden dürfen. Die in Tabelle 1 zusammengestellten

TABELLE 1. UV-PHOTOLYSE ($\lambda = 185 \text{ nm}$) VON METHANOL IN FLÜSSIGER PHASE. 25° SAUERSTOFFFREI. QUANTENAUSBEUTEN DER PRODUKTE

Produkt	Quantenausbeute
Wasserstoff	0.83 \pm 5%
Methan	0.05 \pm 5%
Äthan	0.002 \pm 20%
Kohlenmonoxid	kein (< 0.001)
Formaldehyd	0.058 \pm 10%
Wasser*	0.05*

* Aus der Methan- und Äthanausbeute abgeschätzt.

Werte wurden auf eine Wasserstoffquantenausbeute von 0.4 für das Äthanol-Aktinometer (5 mol/l in Wasser) bezogen. Eine Dosisabhängigkeit der Äthanbildung wurde wegen der geringen Äthanausbeute nicht gemessen und die angegebene Quantenausbeute ist daher mit grösserem Fehler behaftet. Die Materialbilanz (Quantenausbeuten der Produkte multipliziert mit deren C-, H- und O-Anteil und die Summen auf den Kohlenstoff normiert) führt unter Berücksichtigung des abgeschätzten Wassers zu CH_{4.05}O_{1.00}.

In den bisher vorliegenden Arbeiten über die UV-Photolyse von flüssigem Methanol wurde der Umsatz auf über 2%,⁸ ja teilweise bis auf 8%⁷ getrieben. Eine Photolyse der Produkte ist deswegen nicht auszuschliessen und tatsächlich wurden auch Kohlenmonoxid und beträchtliche Mengen Glycerin gefunden.⁸ Für die Diskussion der Primärprozesse lassen sich daher diese Ergebnisse nicht heranziehen.

Der bei der UV-Photolyse von O-Deutero-methanol (CH₃OD, Deuterierungsgrad 97–98%) entstehende Wasserstoff hat eine Isotopenzusammensetzung von 14.3% H₂, 84.7% HD und 1% D₂.¹⁷ Die Isotopenverteilung des Methans beträgt 98.5% CH₄ und 1.5% CH₃D.

Bei der UV-Photolyse von Methanol-Wasser-Mischungen zeigt sich, dass die H_2 -Quantenausbeute mit steigendem Wasserzusatz stark abnimmt (s. Abb. 1). Bei einer Methanolkonzentration von 1 mol/l beträgt sie nur noch 0.42, ein Wert,

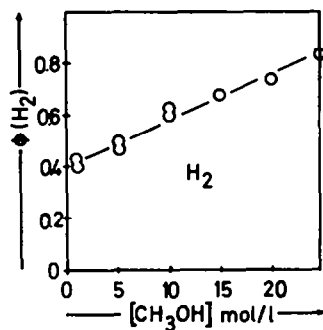


ABB. 1 Quantenausbeuten ($\lambda = 185$ nm) der Wasserstoffbildung in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration (in Wasser). Flüssige Phase. 25°. O_2 -frei.

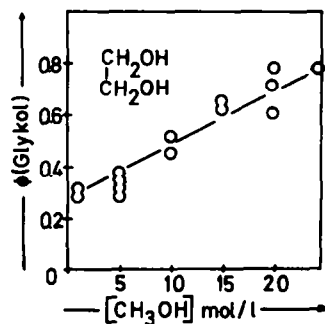


ABB. 2 Quantenausbeuten ($\lambda = 185$ nm) der Äthylenglykolbildung in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration (in Wasser). Flüssige Phase. 25°. O_2 -frei.

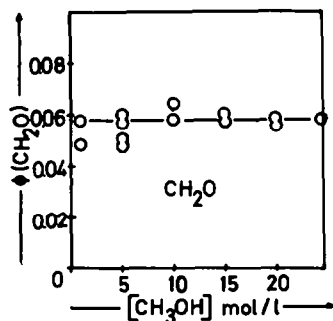


ABB. 3 Quantenausbeuten ($\lambda = 185$ nm) der Formaldehydbildung in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration (in Wasser). Flüssige Phase. 25°. O_2 -frei.

der mit den Angaben der Literatur¹⁰⁻¹² (0.45 ± 0.05) gut übereinstimmt. Die Abnahme an Wasserstoff wird von einer Abnahme an Äthylenglykol begleitet (s. Abb. 2), während die Formaldehydausbeute über den gesamten Bereich konstant bleibt (s. Abb. 3). Auf die Methanausbeute hat der Wasserzusatz den stärksten Einfluss (s. Abb. 4). In 1 molarer Lösung ist Methan als Produkt fast nicht mehr nachzuweisen

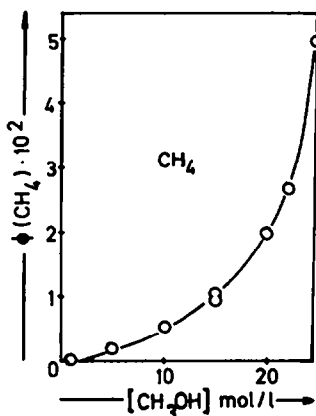
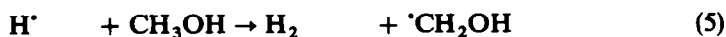
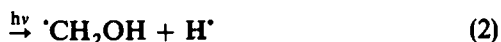
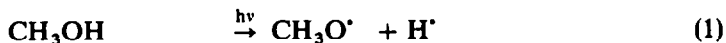


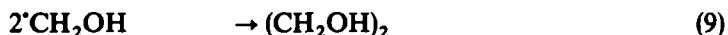
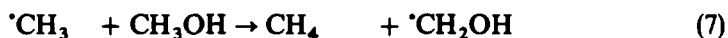
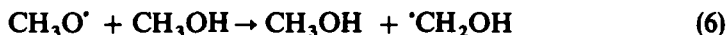
ABB. 4 Quantenausbeuten ($\lambda = 185 \text{ nm}$) der Methanbildung in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration (in Wasser). Flüssige Phase. 25° . O_2 -frei.

($\phi \approx 6 \cdot 10^{-4}$). Die Äthanausbeute zeigt einen ähnlichen Verlauf: schon in 5 molarer Lösung ist Äthan nicht mehr nachweisbar. Auch in den Wassermischungen wurden Dosisabhängigkeiten gemessen und in allen Fällen wurde eine lineare Abhängigkeit der Ausbeute von der Dosis gefunden. Daher sind Angaben von Quantenausbeuten gerechtfertigt. Die Materialbilanzen in den Mischungen sind ebenso gut wie in reinem Methanol (Abweichungen $< 10\%$).

DISKUSSION

Die Arbeiten von Porter und Noyes² haben gezeigt, dass bei der Photolyse von Methanol in der Gasphase die homolytische Spaltung der O—H-Bindung (Reaktion 1) der wesentliche Zerfallsprozess ist. Eine molekulare Fragmentierung in Formaldehyd und Wasserstoff (Reaktion 3) hat mit etwa 20% ebenfalls einen bedeutenden Anteil an der Gesamtzersetzung, während der Bruch einer C—H-Bindung (Reaktion 2) von untergeordneter Bedeutung ist. Auch die Spaltung der C—O-Bindung (Reaktion 4) ist mit 1% (Hagège *et al.*:³⁻⁶ 5%) eine Nebenreaktion.





Wir haben bei der Photolyse von O-deutierten n-Alkoholen¹⁷ und verschiedenen deuterierten Isopropanolen¹⁸ zeigen können, dass auch in flüssiger Phase die beiden Prozesse 1 und 3 bei primären und sekundären aliphatischen Alkoholen für die Wasserstoffbildung die wesentlichen Reaktionen darstellen. Jedoch konnten diese beiden Prozesse, da Quantenausbeuten der Produkte nicht bestimmt wurden, nicht voneinander getrennt werden.

1. Primärprozesse

Ähnlich wie in der Gasphase ist auch in der flüssigen Phase die Wasserstoffbildung mit 94·5% der wichtigste Prozess (s. Tabelle 1). Doch ergibt sich aus der geringen Formaldehydausbeute, dass die Fragmentierung in molekularen Wasserstoff und Formaldehyd (Reaktion 3) in flüssiger Phase nur einen Anteil von etwa 7% hat (Gasphase:² 20%).

Der hohe HD-Anteil (84·7%) des bei der UV-Photolyse von CH_3OD entstehenden Wasserstoffs zeigt, dass die Reaktion 1 den wichtigsten Zerfallsweg darstellt. Die Wasserstoff-Radikale abstrahieren bevorzugt an der Methylgruppe (Reaktion 5) und nicht an der Hydroxylgruppe, wenn diese Position deuteriert ist.¹⁹



Die Primärreaktion 2, gefolgt von Reaktion 10, trägt demnach nicht zur HD-Bildung bei. Der molekulare Fragmentierungsprozess 3 leistet zur HD-Bildung nur einen Beitrag von maximal 7%, da sein Anteil nicht grösser sein kann als die Formaldehydausbeute ($\phi = 0\cdot058 = 7\%$ des Gesamtwasserstoffs).

Neben den Primärprozessen 1 und 3 hat in der flüssigen Phase die Reaktion 2 mit etwa 11% (für 100% Deuterierungsgrad korrigierte H_2 -Ausbeute des O-Deuteromethanols) einen grösseren Anteil als die molekulare Fragmentierung (Reaktion 3). Nicht entschieden werden kann bisher, ob auch eine intermolekulare Abspaltungsreaktion (11) mit im Spiele ist.



In der Gasphase findet nach Porter und Noyes² die Reaktion 2 und/oder 11 nicht statt. Der Bruch der C—O-Bindung (Reaktion 4) hat mit 5·5% etwa den gleichen Anteil wie in der Gasphase.³⁻⁶ Die dabei entstehenden Methylradikale abstrahieren, wie erwartet, bevorzugt an der Methylgruppe (Reaktion 7) und das bei der Photolyse von O-deutertem Methanol entstehende Methan besteht zu 98·5% aus CH_4 .

2. Folgereaktionen

Die in den Primärprozessen 1, 2 und 4 gebildeten $\cdot\text{H}$ -, $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ -, $\cdot\text{CH}_3$ - und $\cdot\text{OH}$ -Radikale sind reaktive Radikale. Sie reagieren nach 5 bis 8 mit dem Methanol zu den energieärmeren Hydroxymethyl-Radikalen ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) und den entsprechenden

Produkten. Für die $\cdot\text{H}$ - und $\cdot\text{OH}$ -Radikale wurden in Wasser Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt ($k_5 = 1.6 \times 10^6 \text{ l/mol} \times \text{s}$, bzw. $k_8 = 5 \times 10^8 \text{ l/mol} \times \text{s}^{20}$). In der Gasphase ist die Reaktivität der Methoxy-Radikale ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$)²¹ grösser als die der H-Radikale²² (untersucht an der Reaktion mit Methan), während von Dainton *et al.*²³ für die Reaktion 6 in flüssigem Methanol nur ein Wert von $10^4 \text{ l/mol} \times \text{s}$ abgeschätzt wurde. Die trägsten der oben erwähnten Radikale sind die Methyl-Radikale, und in der Gasphase hat die Reaktion 7 eine Aktivierungsenergie von 9.8 kcal/mol .²⁴

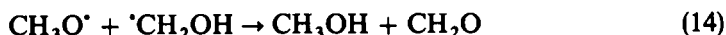
Die unter unseren Bedingungen bei der UV-Photolyse entstehende Radikaldichte ist nicht so gross, dass eine Dimerisierung der nach (1) gebildeten Wasserstoff-Radikale (Reaktion 12) stattfinden könnte (D₂-Ausbeute des O-Deutero-Methanols nur 1%).



Daher ist wegen der ähnlichen Reaktivität der Methoxy-Radikale eine Formaldehydbildung nach Reaktion 13 ebenfalls nicht zu erwarten.



Von 1-Hydroxyäthyl-Radikalen ist bekannt, dass sie nahezu diffusionskontrolliert ($k = 2 \times 10^9 \text{ l/mol} \times \text{s}$) miteinander reagieren.²⁵ Ein ähnliches Verhalten ist für die Hydroxymethyl-Radikale anzunehmen. Es können sich also während der Photolyse keine hohen Konzentrationen an diesen Radikalen aufbauen. Daher verlieren auch die Reaktionen 14 und 15 an Wahrscheinlichkeit.



Nach Reaktion 15 entstünde das Halbacetal des Formaldehyds, welches als solches nicht isoliert werden kann. Es wird hydrolytisch in Formaldehyd und Methanol gespalten.

Die geringe Ausbeute an CH_3D (1.5%) bei der Photolyse von CH_3OD zeigt, dass auch die Reaktion 16 nur einen kleinen Beitrag zur Formaldehydbildung leisten kann.



Ebenso stellt Reaktion 17 keine Quelle für den Formaldehyd dar, da nach Seki *et al.*²⁶ die Hydroxymethyl-Radikale ausschliesslich dimerisieren (Reaktion 9).



Nach diesen Überlegungen ist die Formaldehydausbeute ein Mass für die molekulare Fragmentierung nach Reaktion 3.

Nicht ausgeschlossen werden kann eine Reaktion eines elektronisch angeregten Methanolkörpers mit einem benachbarten Molekül (Reaktion 18), wie sie bei der UV-Photolyse und γ -Radiolyse von tert.-Butanol gefunden wurde.²⁷ Beim Methanol entstünde neben Wasserstoff Formaldehyd in Form seines Halbacetals.



Reaktion (18) ist allerdings aufgrund des Verlaufs der Formaldehydausbeute bei

Wasserzusatz unwahrscheinlich oder kann allenfalls nur einen unbedeutenden Anteil haben.*

3. Methanol-Wasser-Mischungen

In Methanol-Wasser-Mischungen wird durch Wasserzusatz die Quantenausbeute der Zersetzung des Methanols stark beeinflusst (s. Abb. 1 bis 4). Am stärksten nimmt die Methanbildung ab, die in 1 molarer Lösung nur noch etwa 1% ihres in reinem Methanol gefundenen Wertes hat (s. Abb. 4). Dieser Befund hat seine Parallele in der Äthanbildung bei der UV-Photolyse von Äthanol-Wasser-Mischungen.²⁸

Die Wasserstoffausbeute nimmt mit steigendem Wasserzusatz ebenfalls ab (s. Abb. 1) und erreicht in 1 molarer Lösung einen Wert von 0.42, welcher gut mit den in der Literatur¹⁰⁻¹² angegebenen Werten von 0.45 ± 0.05 übereinstimmt. Die Abnahme der Wasserstoffausbeute mit steigendem Wasserzusatz geht Hand in Hand mit einer Abnahme der Äthylenglyklausbeute, während die Formaldehydausbeute konstant bleibt (s. Abb. 2 und 3).

Wir sind noch nicht in der Lage, eine Deutung für den starken Einfluss des Wassers auf die Zersetzung des Methanols zu geben. Es scheinen verschiedene Mechanismen wirksam zu sein, wie aus dem unterschiedlichen Verhalten der Wasserstoff- und der Methanausbeute zu ersehen ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Substanzen. Sämtliche verwendeten Substanzen waren von dem Reinheitsgrad p.a. und wurden von Merck (Darmstadt) bezogen. Das Methanol, welches noch Spuren an Formaldehyd enthielt, wurde an einer 2 m Füllkörperkolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 1:100 fraktioniert, bis nach der unten beschriebenen Methode kein Formaldehyd mehr nachzuweisen war.

Bestrahlungsapparatur. Für die UV-Photolyse wurde ein Hg-Niederdruckbrenner (Suprasilfenster) (Fa. Gränzel, Karlsruhe) verwendet. Das Leuchtrohr des Brenners war s-förmig gewendet, um die Küvette einigermaßen gleichförmig ausleuchten zu können. Die Küvette stand in einem Messingblock, der durch einen Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Der Abstand zwischen Brennoberfläche und Küvette wurde klein (≈ 3 mm) gehalten, um möglichst wenig Licht der Wellenlänge $\lambda = 185$ nm durch die Absorption des Luftsauerstoffs zu verlieren. Ein Spülen des Spaltes mit Stickstoff war nicht nötig, da der Quantenstrom mit $2.5 \cdot 10^{18}$ Quanten_{185nm}/min für die Messungen ausreichte. Der Küvetteninhalt wurde mit einem Magnetrührer gerührt.

Aktinometrie. Zur Aktinometrie der Wellenlänge $\lambda = 185$ nm wurde das von Farkas und Hirshberg¹⁵ vorgeschlagene und von Bernas *et al.*¹⁶ genauer untersuchte Äthanol-Aktinometer (5 mol/l in Wasser) verwendet. Der Arbeit von Dainton und Fowles¹¹ folgend haben wir für die Quantenausbeute der Wasserstoffbildung einen Wert von 0.4 angenommen. Der Wert von 0.63¹⁶ ist mit Sicherheit zu hoch, da er für reines Methanol zu einer H₂-Quantenausbeute > 1 führen würde.

Herstellung der Proben. 5 ml der zu untersuchenden Proben wurden in 1 cm Suprasilküvetten (Fa. Hellma, Müllheim/Baden) einpipettiert und unter Rühren mit Reinststickstoff, Argon oder Helium (Messer, Griesheim) 30 Minuten begast und auf diese Weise von Sauerstoff befreit. Für massenspektrometrische Messungen (GD-150, Varian-MAT, Bremen) wurden die Proben an einem Vakuumsystem in einem an die Küvette angeschmolzenen kleinen Kölbchen einem wiederholten Einfrier-Abpump-Auftau-Zyklus unterworfen, bis der Restdruck $< 10^{-4}$ torr betrug.

Bestimmung der Gase. Die Gase wurden gaschromatographisch (Fraktometer 116 E, Bodenseewerk Perkin Elmer, Überlingen) nach der Methode von Kecki und Wincel²⁹ bestimmt. Das Begasungsrohr war mit einem Dreiwegehahnsystem verbunden, welches erlaubte, die bei der Bestrahlung entstandenen Gase aus der Lösung direkt in den Gaschromatographen einzuspülen. Wasserstoff (Trägergas: Argon)

* Der über die Reaktion (18) entstehende Formaldehyd sollte bei Wasserzusatz nach einer quadratischen Funktion abnehmen.²⁷ Die Formaldehydausbeute bleibt aber bei Wasserzusatz konstant (s. Abb. 3).

und Methan (Trägergas: Helium) wurden auf einer 2 m Kohlesäule bei Zimmertemperatur, Äthan (Trägergas: Helium) auf einer 1 m Kohlesäule bei 50°C getrennt. Zur quantitativen Auswertung wurden die ausgeschnittenen Peaks mit solchen bekannter Eichvolumina verglichen. Die Reproduzierbarkeit war besser als 3%.

Bestimmung von Formaldehyd. Zur Bestimmung von Formaldehyd wurde die von Bricker und Vail³⁰ vorgeschlagene Methode leicht verändert. Bei Verwendung einer höheren Schwefelsäurekonzentration ist der Extinktionskoeffizient des mit der Chromotropsäure gebildeten Farbstoffes in geringerem Masse temperaturabhängig und der Farbstoff zeigt keine Tendenz auszufallen.

In einem 50 ml Becherglas wurden 100 mg Chromotropsäure eingewogen und in 1 ml Wasser gelöst. Von der bestrahlten Lösung wurde 1 ml zugesetzt und die Lösung vorsichtig auf einer Heizplatte, deren Temperatur 200 °C nicht überstieg, bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen und 30 min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe weiterer 5 ml konzentrierter Schwefelsäure wurde die Lösung in einen 25 ml Messkolben überführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die Extinktion bei $\lambda = 570$ nm gemessen (PMQ II, Zeiss, Oberkochen). Der molare Extinktionskoeffizient wurde über das bei der Perjodatspaltung von Äthylenglykol (s. u.) entstehende Formaldehyd bestimmt, wobei angenommen wurde, dass die Spaltung quantitativ verläuft. Wir erhielten dabei einen molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{570\text{nm}} = 1.13 \times 10^4 \text{ l} \times \text{mol}^{-1}$. Dieser stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit den aus den Angaben von Bricker und Vail³⁰ errechneten Wert von $1.19 \times 10^4 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ überein.

Bestimmung von Äthylenglykol. Äthylenglykol wurde nach einer von Lichtin³¹ vorgeschlagenen Methode von dem überschüssigen, die Perjodatspaltung störenden Methanol getrennt, einer Perjodatspaltung unterworfen und der entstandene Formaldehyd wie oben nachgewiesen.

Danksagung—Herrn Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde danken wir für die Förderung der Arbeit, Frl. E. Thoms für die Hilfe bei den Experimenten.

LITERATUR

- ¹ F. Patat und H. Hoch, *Z. Elektrochem.* **41**, 494 (1935).
- ² R. P. Porter und W. A. Noyes, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2307 (1959).
- ³ J. Hagège, S. Leach und C. Vermeil, *J. Chim. Phys.* **62**, 736 (1965).
- ⁴ J. Hagège, P. C. Roberge und C. Vermeil, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **72**, 138 (1968).
- ⁵ J. Hagège, P. C. Roberge und C. Vermeil, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 3288 (1968).
- ⁶ J. Hagège, P. C. Roberge und C. Vermeil, *J. Chim. Phys.* **65**, 641 (1968).
- ⁷ G. Leuschner und K. Pfordte, *Liebigs. Ann.* **619**, 1 (1958).
- ⁸ N. C. Yang, D. P. C. Tang, D. M. Thap und J. S. Sallo, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2851 (1966).
- ⁹ H. Fricke und J. Hart, *J. Chem. Phys.* **4**, 418 (1936).
- ¹⁰ J. Barrett und J. H. Baxendale, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 37 (1960).
- ¹¹ F. S. Dainton und P. Fowles, *Proc. Roy. Soc. A* **287**, 295 (1965).
- ¹² J. Barrett, M. F. Fox und A. L. Mansell, *J. Chem. Soc. (A)* 483 (1967).
- ¹³ J. L. Weeks, G. M. A. C. Meaburn und S. Gordon, *Radiation Res.* **19**, 559 (1963).
- ¹⁴ C. von Sonntag, *Fortschr. chem. Forsch.* im Druck.
- ¹⁵ L. Farkas und Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2450 (1937).
- ¹⁶ A. Bernas, M. Bodard und D. Saghattchian, *J. Chim. Phys.* **62**, 1418 (1965).
- ¹⁷ C. von Sonntag und D. Schulte-Frohlinde, *Z. physik. Chem. N.F.* **55**, 329 (1967).
- ¹⁸ C. von Sonntag, *Tetrahedron* **24**, 117 (1968).
- ¹⁹ D. Schulte-Frohlinde, G. Lang und C. von Sonntag, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **72**, 63 (1968).
- ²⁰ M. Anbar und P. Neta, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* **18**, 493 (1967).
- ²¹ R. Shaw und J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 104 (1966).
- ²² R. W. Walker, *J. Chem. Soc. (A)* 2391 (1968).
- ²³ F. S. Dainton, I. V. Janovsky und G. A. Salmon, *Chem. Commun.* 335 (1969).
- ²⁴ P. Gray und A. A. Herod, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2723 (1968).
- ²⁵ W. A. Seddon und A. O. Allen, *J. Phys. Chem.* **71**, 1914 (1967).
- ²⁶ H. Seki, R. Nagai und M. Imamura, *Bull. chem. Soc. Japan* **41**, 2877 (1968).
- ²⁷ D. Säger und C. von Sonntag, in Vorbereitung.
- ²⁸ C. von Sonntag, *Z. physik. Chem. N.F.*, im Druck.

- ²⁹ Z. Kecki und H. Wincel, *Z. Analyt. Chem.* **199**, 54 (1964).
- ³⁰ C. E. Bricker und W. A. Vail, *Analyt. Chem.* **22**, 720 (1950).
- ³¹ N. N. Lichtin, *J. Phys. Chem.* **63**, 1449 (1959).